

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-219814

(43)Date of publication of application : 08.08.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08K 3/22
C08K 3/26
C08K 5/098
C08K 5/5425
C08L 23/08
C08L 31/04
C08L 33/00
H01B 3/00
H01B 3/44
H01B 7/08
H01B 7/28
H01B 7/295

(21)Application number : 11-117559

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 26.04.1999

(72)Inventor : MORIUCHI KIYOAKI
HAYAMI HIROSHI
YADOSHIMA SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 10164453
10227514
10333174

Priority date : 29.05.1998
29.07.1998
24.11.1998

Priority country : JP
JP
JP

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND INSULATED ELECTRIC WIRE, TUBE, HEAT-SHRINKABLE TUBE, FLAT CABLE AND HIGH- VOLTAGE WIRE FOR DC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant resin composition exhibiting excellent flame-retardancy and mechanical strength and free from the generation of harmful gas by compounding a thermoplastic resin with specific amount of a metal hydroxide, an acetate or calcium carbonate.

SOLUTION: The objective resin composition is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin (preferably an ethylene- α -olefin copolymer such as ethylene-vinyl acetate copolymer) with (B) 100-250 pts.wt. of a metal hydroxide (e.g. magnesium hydroxide or calcium hydroxide), (C) 5-50 pts.wt. of an acetate (preferably magnesium acetate, sodium acetate, etc., having a particle diameter of 0.5-5 μ m) or (D) 5-80 pts.wt. of calcium carbonate (preferably having a primary particle diameter of ≤ 4 μ m and treated with a surface-treating agent such as fatty acid-based agent or oil and fat-based agent). The composition can be applied to a conductor by extrusion coating with a melt extruder, etc., to obtain a flame-retardant insulated wire or flat cable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-219814

(P2000-219814A)

(43) 公開日 平成12年8月8日 (2000. 8. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テロト* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	5 G 3 0 3
3/26		3/26	5 G 3 0 5
5/098		5/098	5 G 3 1 1
5/5425		5/54	D 5 G 3 1 3

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-117559

(22) 出願日 平成11年4月26日 (1999. 4. 26)

(31) 優先権主張番号 特願平10-164453

(32) 優先日 平成10年5月29日 (1998. 5. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-227514

(32) 優先日 平成10年7月29日 (1998. 7. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-333174

(32) 優先日 平成10年11月24日 (1998. 11. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130
住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 森内 清晃
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 早味 宏
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 100095902
弁理士 伊藤 穰 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物とそれの絶縁電線、チューブ、熱収縮チューブ、フラットケーブル及び直流用
高圧電線

(57) 【要約】

【解決手段】 ① 熱可塑性樹脂100重量部に対し、金属水酸化物100～250重量部、酢酸塩5～50重量部或いは炭酸カルシウム5～80重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物。② その難燃性樹脂組成物の被覆槽を備えた絶縁電線。③ 外径1.0mm以下の導体に、難燃性樹脂組成物が0.1mm以上1.0mm以下の厚みで被覆された薄肉高強度絶縁電線。④ 難燃性樹脂組成物をチューブ状に成形した絶縁チューブ、熱収縮チューブ。⑤ 難燃性樹脂組成物の絶縁被覆内に複数本の導体を並列に配置したこと。絶縁被覆の一方の面に高分子材料のフィルムを貼合せたフラットケーブル。⑥ 難燃性樹脂組成物の絶縁被覆を備えた直流用高圧電線。⑦ 特に、難燃性樹脂組成物が架橋、特に電離放射線照射がされた物品。

【効果】 燃焼時の有害ガスの発生の問題がなく、機械的強度、難燃性に優れた絶縁電線、チューブ、熱収縮チューブ、フラットケーブルを提供する。また、絶縁電線とフラットケーブルは民生用電子機器類、車輛、船舶等の内部配線の使用に好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂100重量部に対して、金属水酸化物100～250重量部、酢酸塩5～50重量部或いは炭酸カルシウム5～80重量部を配合してなることを特徴とする、難燃性樹脂組成物。

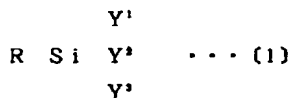
【請求項2】 炭酸カルシウムが5～30重量部配合することを特徴とする請求項1記載難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 熱可塑性樹脂がエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体から選択された1種のエチレン- α オレフィン共重合体或いはこれら2種以上の混合物であることを特徴とする、請求項1～2記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 エチレン- α オレフィン共重合体が、酢酸ビニル成分含有率6～50%でかつメルトフロレート(190℃、2.16kg荷重下)0.5～30であるエチレン-酢酸ビニル共重合体であることを特徴とする、請求項3記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 更に一般式〔I〕：

〔化1〕



(ただし、Rはアクリル基、メタクリル基又はアリル基を含有するアルキル基であり、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基からなる群より選ばれた原子団を表す。)の有機ケイ素化合物カップリング剤が、エチレン- α オレフィン共重合体100重量部に対して0.1～10重量部添加されていることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 酢酸塩が、粒径0.5～5 μ mの酢酸マグネシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸亜鉛、酢酸銅、酢酸鉄、酢酸カルシウム、酢酸アルミニウム、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸ガリウム、酢酸銀、酢酸錫、酢酸バリウム、酢酸セリウム、酢酸鉛、酢酸ベリリウムから選択された1種或いはこれら2種以上の混合物であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 炭酸カルシウムの一次粒子径が4 μ m以下であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 炭酸カルシウムが脂肪酸系、油脂系、界面活性剤系、ワックス系等の表面処理剤によって処理された炭酸カルシウム、或いはシラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、カルボン酸系、リン酸系等のカップリング剤で処理された炭酸カルシウムから選択された1種或いはこれら2種以上の混合

物であることを特徴とする、請求項1～5、7のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物の被覆層を備えたことを特徴とする絶縁電線。

【請求項10】 該被覆層が架橋されてなることを特徴とする請求項8記載の絶縁電線。

【請求項11】 導体外径が1.0mm以下の導体に、請求項1～7のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物が0.1mm以上1.0mm以下の厚みで被覆されており、該被覆層が架橋されていることを特徴とする薄肉高強度絶縁電線。

【請求項12】 請求項1～8のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物をチューブ状に成形したことを特徴とする絶縁チューブ。

【請求項13】 該チューブ層が架橋されていることを特徴とする請求項12記載の絶縁チューブ。

【請求項14】 請求項1～8のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物のチューブ状成形物が架橋された後、加熱下で径方向に膨張され、その形状を冷却固定したことを特徴とする熱収縮チューブ。

【請求項15】 絶縁被覆内に複数本の導体を間隔をおいて並列に配置したフラットケーブルであって、上記絶縁被覆が請求項1～8のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物からなることを特徴とするフラットケーブル。

【請求項16】 該絶縁被覆が架橋されていることを特徴とする、請求項15記載のフラットケーブル。

【請求項17】 上記絶縁被覆の少なくとも一方の面に高分子材料のフィルムを貼合せてなることを特徴とする請求項15又は16記載のフラットケーブル。

【請求項18】 該絶縁被覆に電離放射線の照射が施されていることを特徴とする請求項17記載のフラットケーブル。

【請求項19】 絶縁層としてエチレン- α オレフィン共重合体樹脂組成物が導体上に被覆され、その外層に請求項1～8のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物の被覆層を備えていることを特徴とする直流用高圧電線。

【請求項20】 該絶縁層及び被覆層が架橋されていることを特徴とする請求項19記載の直流用高圧電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃焼時にハロゲン化水素等の有害ガスの発生がなく、機械的強度に優れる難燃性樹脂組成物と該組成物を用いた絶縁電線、チューブ、熱収縮チューブ、フラットケーブル及び直流用高圧電線に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び課題】電子機器や自動車の分野に使用される絶縁電線の絶縁体やチューブ、熱収縮チューブ、フラットケーブルの絶縁体及びテレビジョン、電磁調理

器、複写機等に使用される直流用高圧電線の絶縁体やシースの機械的強度は、抗張力（破断伸び時の引張強さ）が 1.0 kg/mm^2 以上あることが一般に要求されており、例えば、電子機器分野で幅広く認められているUL規格を参考にすると、ポリエチレン等のプラスチックを絶縁体とする絶縁電線やチューブ、熱収縮チューブ、フラットケーブルでは、初期抗張力 1.06 kg/mm^2 以上あることが要求されている。また、上記の分野で使用される絶縁電線及びチューブ、熱収縮チューブ、フラットケーブル及び直流用高圧電線には難燃性も要求され、一般に自動車分野では水平難燃性、電子機器分野では垂直難燃性が要求されている。

【0003】垂直難燃性の試験方法としては、例えば図1に示したSubject 758に記載されるUL規格の垂直試験（VW-1試験）が著名であり、この試験は絶縁電線及びチューブ、熱収縮チューブ、フラットケーブル、直流用高圧電線の試料5を止め具3により垂直に設置し、その下部よりバーナー2の炎を15秒間着火を5回繰り返した時に、それぞれ60秒以内に消火し、下部に敷いた脱脂綿4が燃焼落下物によって類焼したり、試料の上部に取り付けたクラフト紙1が燃えたり、焦げたりしてはならないという燃焼試験であり、このバーナーによる着火を同一試料について5回繰り返すものである。チューブの場合は、VW-1試験の他に、チューブの内径に等しい金属棒を挿入してVW-1試験と同様の試験を行うオールチューピングフレームテストによって難燃性を評価する場合もある。また、熱収縮チューブの場合も、熱収縮後の内径に等しい金属棒に熱収縮チューブを被覆してVW-1試験と同様の試験を行うオールチューピングフレームテストで難燃性を評価する場合がある。

【0004】上述のような絶縁電線の絶縁体やチューブ、熱収縮チューブ、フラットケーブルの絶縁体の機械的強度と難燃性を満足させる材料としては、古くから軟質ポリ塩化ビニル組成物のようなポリ塩化ビニルを主体とする樹脂組成物が知られており、機械的強度と難燃性の両面に優れ、しかも安価であることから電子機器や自動車の分野で使用される絶縁電線やフラットケーブルの構成材料として幅広く利用されている。ところが、ポリ塩化ビニルを用いた樹脂組成物は一旦着火すると、塩化水素ガス等の人体に有害な燃焼ガスを発生するだけでなく、樹脂組成物中に加工安定性の点から鉛系化合物等の重金属物質を配合したものが多く、環境にとって必ずしも好ましくない側面を有している。

【0005】このような問題の配慮から、ポリエチレン等のエチレン重合体を含リン系の難燃剤を配合した難燃性樹脂組成物や水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の難燃剤を配合したいわゆるノンハロゲン難燃性樹脂組成物が知られており、実用化されているものである。ところが、含リン系難燃剤は急性の経口毒性を示すものや、絶縁電線やフラットケーブルの樹脂組成物中に

配合すると、導体を腐食させてしまう等の問題がある。一方、金属水酸化物の難燃剤はエチレン系重合体等のプラスチックに対する難燃効果は小さく、ポリ塩化ビニル樹脂組成物と同等の難燃性を発現させるには、製品の形態やサイズによって一概に言えないが、例えばポリエチレン等のエチレン系重合体100重量部に対して、金属水酸化物を100重量部以上配合する必要がある、このようにベース樹脂中に金属水酸化物を大量に配合すると、樹脂組成物の機械的強度が著しく低下するという問題があった。

【0006】UL規格に準拠する機器内配線用の絶縁電線は、通常、30V定格で 0.15 mm 以上、300Vで 0.4 mm 以上、600V定格で 0.8 mm 以上と最小厚みが定められており、また、機器内配線用の絶縁電線は、配線の引き回しを容易にするため、絶縁電線の外径は出来るだけ細いことが好ましく、導体も特殊な場合を除いて、おおよそ 1.0 mm 以下のものが使用される（住友電工（株）発行「電子ワイヤー製品要覧」13頁参照）。ところが導体外径が 1.0 mm 以下で、しかも絶縁被覆の厚みが 0.1 mm 以上 1.0 mm 以下でVW-1試験に合格し、しかも初期破断抗張力等の機械的強度を満足するハロゲンを含まないポリオレフィン絶縁電線は、これまで知られていなかったが、最近、UL規格を満たした薄肉高強度ノンハロゲン絶縁電線が開発されている（特許第2525982号、第2525968号）。この絶縁電線はVW-1試験の規格である60秒以内の消火は満たすが、20秒以上燃え続ける場合があり、更に難燃性の高いノンハロゲン難燃電線の開発が望まれていた。

【0007】一方、直流用高圧電線に関しては、耐トラッキング性を活かすためにポリエチレン等のエチレン- α オレフィン共重合体が導体上に被覆されるが、ポリエチレンの欠点である易燃性を塩化ビニル単量体やハロゲンを含む単量体を繰返単位として含有する重合体を主体とする難燃性樹脂組成物を被覆することによって電線全体の難燃性を確保していた。しかし、やはりポリ塩化ビニルを用いた樹脂組成物は一旦着火すると、塩化水素ガス等の人体に有害な燃焼ガスを発生するだけでなく、樹脂組成物中に加工安定性の点から鉛系化合物等の重金属物質を配合したものが多く、環境にとって必ずしも好ましくない側面を有しているためノンハロゲンの直流用高圧電線が望まれていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題について種々検討した結果、熱可塑性樹脂100重量部に対して、金属水酸化物100～250重量部、酢酸塩5～50重量部或いは炭酸カルシウム5～80重量部を配合することにより、燃焼時に塩化水素ガスのようなハロゲン化水素等の有害な燃焼ガスの発生がなく、しかも、この酢酸塩或いは炭酸カルシウムを配合してなる難燃性樹

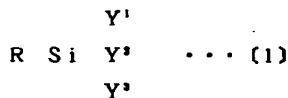
脂組成物は、酢酸塩或いは炭酸カルシウムを配合しない難燃性樹脂組成物と比較してその限界酸素指数（LOI）に大差は見られないが、UL規格のVW-1試験でPVCと同等以上の難燃性を示し、機械的強度にも優れた難燃性樹脂組成物と、それを用いた絶縁電線及びチューブ、熱収縮チューブ、フラットケーブル、及び直流用高圧電線を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は：

〔I〕難燃性樹脂組成物：

- ① 熱可塑性樹脂100重量部に対して、金属水酸化物100～250重量部、酢酸塩5～50重量部或いは炭酸カルシウム5～80重量部を配合してなる、難燃性樹脂組成物を提供する。また、
- ② 炭酸カルシウムが5～30重量部配合する点にも特徴を有する。また、
- ③ 熱可塑性樹脂がエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体から選択された1種のエチレン-αオレフィン共重合体或いはこれら2種以上の混合物であることを特徴とする。また、
- ④ エチレン-αオレフィン共重合体が、酢酸ビニル成分含有率6～50%でかつメルトフロート（190℃、2.16kg荷重下）0.5～30であるエチレン-酢酸ビニル共重合体である点にも特徴を有する。また、

【0010】⑤ 更に一般式〔I〕：カーボネート〔化2〕



（ただし、Rはアクリル基、メタクリル基又はアリル基を含有するアルキル基であり、Y¹、Y²、Y³はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基からなる群より選ばれた原子団を表す。）の有機ケイ素化合物カップリング剤が、エチレン-αオレフィン共重合体100重量部に対して0.1～10重量部添加されていることを特徴とする。また、

- ⑥ 酢酸塩が、粒径0.5～5μmの酢酸マグネシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸亜鉛、酢酸銅、酢酸鉄、酢酸カルシウム、酢酸アルミニウム、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸ガリウム、酢酸銀、酢酸錫、酢酸バリウム、酢酸セリウム、酢酸鉛、酢酸ベリリウムから選択された1種或いはこれら2種以上の混合物である点にも特徴を有する。また、
- ⑦ 炭酸カルシウムの一次粒子径が4μm以下である点にも特徴を有する。また、
- ⑧ 炭酸カルシウムが脂肪酸系、油脂系、界面活性剤

系、ワックス系等の表面処理剤によって処理された炭酸カルシウム、或いはシラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、カルボン酸系、リン酸系等のカップリング剤で処理された炭酸カルシウムから選択された1種或いはこれら2種以上の混合物である点にも特徴を有する。

【0011】〔II〕絶縁電線

① 〔I〕の①～⑧のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物の被覆層を具えた絶縁電線を提供する。また、

② 該被覆層が架橋されてなる点に特徴を有する。また、

③ 導体外径が1.0mm以下の導体に、〔I〕の①～⑧のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物が0.1mm以上1.0mm以下の厚みで被覆されており、該被覆層が架橋されている薄肉高強度絶縁電線を提供する。

〔III〕絶縁チューブ等

① 〔I〕の①～⑧のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物でチューブ状に成形した絶縁チューブを提供する。また、

② 該チューブ層が架橋されている点に特徴を有する。また、

③ 〔I〕の①～⑧のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物のチューブ状成形物が架橋された後、加熱下で径方向に膨張され、その形状を冷却固定した熱収縮チューブを提供する。

【0012】〔IV〕フラットケーブル

① 絶縁被覆内に複数本の導体を間隔をおいて並列に配置したフラットケーブルであって、上記絶縁被覆が

〔I〕の①～⑧のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物からなるフラットケーブルを提供する。また、

② 該絶縁被覆が架橋されている点に特徴を有する。また、

③ 上記絶縁被覆の少なくとも一方の面に高分子材料のフィルムを貼合せてなる点にも特徴を有する。また、

④ 該絶縁被覆に電離放射線の照射が施されている点にも特徴を有する。

【0013】〔V〕直流用高圧電線

① 絶縁層としてエチレン-αオレフィン共重合体樹脂組成物が導体上に被覆され、その外層に①～⑧のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物の被覆層を備えた直流用高圧電線を提供する。また、

② 該絶縁層及び被覆層が架橋されている点に特徴を有する。

【0014】

【作用】上記の態様による作用をまとめると、以下の通りになる。

(i) 難燃性樹脂組成物

熱可塑性樹脂100重量部に対して、金属水酸化物100～250重量部、酢酸塩5～50重量部或いは炭酸カルシウム5～80重量部を配合した難燃性樹脂組成物は

(請求項1)、燃焼時に塩化水素ガスのようなハロゲン化水素等の有害な燃焼ガスの発生がなく、しかもUL規格のVW-1試験でPVCと同等以上の難燃性を示し、更に機械的強度にも優れた作用を示し、難燃性の絶縁電線やフラットケーブル、直流用高圧電線として使用可能である。

(ii) 絶縁電線等

・該難燃性樹脂組成物を導体上に被覆すれば(請求項9)、難燃性で機械的強度に優れた絶縁電線を得ることができる。

・該絶縁電線を架橋させ、特に電離放射線を照射すれば(請求項10)、難燃性及び機械的強度と共に、耐熱性、耐熱変形性、耐薬品性等にも優れた絶縁電線やフラットケーブルが得られる。

・該絶縁電線は架橋されていると、極細導体に薄肉絶縁被覆を設けても高強度で高い難燃性を示すノンハロゲン絶縁電線が得られる(請求項11)。

【0015】(iii) 絶縁チューブ等

・該難燃性樹脂組成物をチューブ状に成形したチューブとすることができる(請求項12)。

・該チューブ層が架橋されていると(請求項13)、難燃性及び機械的強度と共に、耐熱性、耐熱変形性、耐薬品性にも優れた絶縁チューブが得られる。

・該チューブ状成形物を架橋させ、特に電離放射線を照射した後、拡張固定すれば(請求項14)、難燃性及び機械的強度に優れた熱収縮チューブとすることが可能である。

【0016】(iv) フラットケーブル

・導体を並列に配置した並列導体の両面に、該難燃性樹脂組成物を押出被覆すると(請求項15)、難燃性で且つ機械的強度に優れたフラットケーブルを得ることができる。

・該フラットケーブルの絶縁被覆を架橋させ、特に電離放射線を照射すれば(請求項16)、難燃性で且つ機械的強度に優れると共に、耐熱変形性、耐薬品性にも優れたフラットケーブルが得られる。

・該難燃性樹脂組成物を溶融押出法等により、二軸延伸ポリエステルフィルム等に貼合せテープを得た後、並列導体の両面にポリエステルフィルムが外面となるように、2枚のテープを配置して熱ラミネータを用いて絶縁被覆すれば(請求項17)、難燃性で且つ機械的強度に優れたフラットケーブルを得ることができる。

・この場合、該フラットケーブルに架橋させ、特に電離放射線を照射すれば(請求項18)、難燃性で且つ機械的強度に優れると共に、耐熱変形性、耐薬品性にも優れたフラットケーブルが得られる。

【0017】(v) 直流用高圧電線

・絶縁層としてエチレン- α オレフィン共重合体樹脂組成物が導体上に被覆され、その外層に該難燃性樹脂組成物を押出被覆すると(請求項19)、難燃性で、機械的

強度に優れ且つ環境に優しい直流用高圧電線を得ることができる。

・該直流用高圧電線の絶縁層及び被覆層を架橋させ、特に電離放射線を照射すれば(請求項20)、難燃性で且つ機械的強度に優れると共に、耐熱変形性、耐薬品性にも優れた直流用高圧電線が得られる。

【0018】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 難燃性樹脂組成物

本発明の難燃性樹脂組成物は、基本的に、熱可塑性樹脂100重量部に対して、金属水酸化物100~250重量部、酢酸塩5~50重量部或いは炭酸カルシウム5~80重量部を配合してなるものである(請求項1)。

(1) 熱可塑性樹脂

難燃性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂としては特に制限されないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体等のエチレン- α オレフィン共重合体；ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、エチレン-プロピレン共重合体エラストマーのようなポリオレフィンエラストマー、ポリアミドエラストマー等の熱可塑性エラストマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル等が挙げられる。これら熱可塑性樹脂を単独に或いは2種類以上併用しても良い。この中でも、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体から選択された1種のエチレン- α オレフィン共重合体単一或いはこれら2種以上の混合物が難燃性や柔軟性等の観点から好ましく使用でき、特にエチレン-酢酸ビニル共重合体が難燃性等の観点から好ましい結果が得られる(請求項3)。

【0019】エチレン-酢酸ビニル共重合体の場合、酢酸ビニル成分の含有量としては、6~50重量%、好ましくは10~48重量%のものが機械的強度と難燃性のバランス等の観点から好ましく使用でき、溶融流動性に関してはメルトフロレート(190℃、2.16kg荷重)で0.5~30、好ましくは0.5~20の範囲に選定すれば(請求項4)、押出加工性等の点で好ましい結果が得られる。酢酸ビニル含量が6重量%未満では難燃性の低下となるし、50重量%を超えると機械的強度の低下となる。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体のメルトフロレートは0.5未満では押出成形品の表面が荒れやすくなり、30を超えると機械的強度が低下する傾向がある。なお、他のエチレン- α オレフィン共重合体についても、 α オレフィン含量、メルトフロレートはエチレン-酢酸ビニル共重合体の場合に準ずる。上記エチレン- α オレフィン共重合体において、例示の α オ

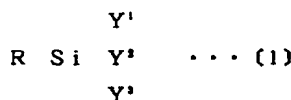
レフィン以外のエチレン性不飽和化合物を必要に応じて共重合させても良い。

【0020】(2) 配合剤

(i) 有機ケイ素化合物カップリング剤

1) 一般式〔1〕:

〔化3〕



(ただし、Rはアクリル基、メタクリル基又はアリル基を含有するアルキル基であり、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基からなる群より選ばれた原子団を表す。)で示される有機ケイ素化合物カップリング剤が、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1~10重量部添加すれば(請求項5)、機械物性の点で好ましい結果が得られる。

【0021】2) 一般式〔1〕で表されるシラン系カップリング剤としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランなどを例示でき、その単一または混合物を使用できる。

【0022】(ii) 金属水酸化物(a)

1) 金属水酸化物(a)としては、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどが例示できる。樹脂組成物の押出加工温度等の観点から水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムが特に好ましく使用できる。使用する金属水酸化物(a)の粒径として0.3~30 μ m、好ましくは0.5~25 μ m、比表面積がBET法で3~30m²/g、好ましくは5~28m²/g程度のものを選定すれば、難燃性、混練性、押出加工性、機械的強度等の点で好ましい結果が得られる。該金属水酸化物(a)の粒径が0.3 μ m未満では粒子同士が凝集し易く混練時間がかかるし、30 μ mを越えると機械的強度の低下を招くことになる。該金属水酸化物(a)の比表面積が3m²/g未満では難燃性低下となるし、30m²/gを越えると粒子同士が凝集し易く混練時間がかかる傾向となる。

2) また、金属水酸化物(a)の表面は、表面処理剤により処理すれば、樹脂組成物の混練性や伸びの点で好ましい結果が得られる。該表面処理剤としては、例えばステアリン酸等の脂肪酸やステアリン酸ナトリウムやオレイン酸ナトリウム等の脂肪酸金属塩等のアニオン系界面活性剤を挙げることができる。

3) また、該金属水酸化物は、上記一般式〔1〕で示される有機ケイ素化合物カップリング剤で表面処理されていても機械物性の点で好ましい結果が得られる。

【0023】(iii) 酢酸塩(b1)

本発明で金属水酸化物(a)と併用される酢酸塩(b1)は、基本的に、一般式Mⁿ〔CH₃COO〕_n。(Mⁿはn価の陽イオンである)で示される化合物である。例えば、酢酸マグネシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸亜鉛、酢酸銅、酢酸鉄、酢酸カルシウム、酢酸アルミニウム、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸ガリウム、酢酸銀、酢酸錫、酢酸バリウム、酢酸セリウム、酢酸鉛、酢酸ベリリウム等を挙げることができる。それら酢酸塩(b1)の塩の形態としては、正塩、酸性塩、塩基性塩、多核金属錯塩があり、中には結晶水を有するものも使用できる。この中で、樹脂組成物の押出加工温度等の観点から酢酸マグネシウム、酢酸ナトリウム、酢酸亜鉛、酢酸銅、酢酸鉄、酢酸カルシウム、酢酸アルミニウム、酢酸ニッケル、酢酸バリウムが好ましく使用できる。これら酢酸塩(b1)の粒径としては、0.5~5 μ m、好ましくは0.5~3 μ m程度のものを選定すれば(請求項6)、ベース樹脂との混練性や樹脂組成物とした場合の溶融押出加工性等の点においても好ましい結果が得られ、金属水酸化物の場合と同様に表面をアニオン系界面活性剤で表面処理すれば、ベース樹脂との混練性や樹脂組成物とした場合の溶融押出加工性等の特性を向上せしめることができる。

【0024】(iv) 炭酸カルシウム(b2)

1) 本発明で金属水酸化物(a)と併用される炭酸カルシウム(b2)としては、ホウカイ石、ヒョウシュウ石、アラレ石、石灰石、大理石、ホワイチング等の鉱石を粉砕した重質炭酸カルシウムや合成石である沈降性炭酸カルシウム或いは軽質炭酸カルシウム等を挙げることができる。その炭酸カルシウム(b2)の結晶構造は、六方晶系のリョウ面体ホウカイ石構造や斜方晶系のアラレ石型構造を取る。この中で、押出加工性や物性の点からは、粒度分布が均一な合成品の炭酸カルシウムが好ましく使用できる。炭酸カルシウム(b2)の一次粒径としては4 μ m以下、好ましくは3 μ m以下、より好ましくは1 μ m以下のものを選定すれば(請求項7)、難燃性やベース樹脂との混練性等の点から好ましい結果が得られる。

2) また、炭酸カルシウム(b2)は、表面を脂肪酸系、油脂系、界面活性剤系、ワックス系等の表面処理剤によって表面処理されたもの、或いはシラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、カルボン酸系、リン酸系等のカップリング剤で表面処理されたものからなる群より選択された1種又はこれら2種以上の混合物を用いると(請求項8)、ベース樹脂との混練性や樹脂組成物とした場合の溶融押出加工性等の特性を向上せしめることが可能である。

【0025】(v) 配合量等

1) 熱可塑性樹脂に配合する金属水酸化物(a)と酢酸塩(b1)或いは炭酸カルシウム(b2)の配合量としては、難燃性と機械的強度の観点から、熱可塑性樹脂100重量部

に対して、金属水酸化物100～250重量部、好ましくは100～200重量部、酢酸塩5～50重量部、好ましくは10～40重量部或いは炭酸カルシウム5～80重量部、好ましくは5～30重量部の範囲で併用することが好ましい。金属水酸化物(a)の配合量が100重量部未満では、酢酸塩(b1)或いは炭酸カルシウム(b2)の配合量に係わらず難燃性が不足し、また、金属水酸化物(a)の配合量が250重量部を越えると、機械的強度が低下する傾向になる。また、金属水酸化物(a)の配合量が100～250重量部の範囲でも、酢酸塩(b1)の配合量が5重量部未満或いは炭酸カルシウム(b2)の配合量が5重量部未満では難燃性が不足し、酢酸塩(b1)の配合量が50重量部を越えると或いは炭酸カルシウム(b2)の配合量が80重量部を越えると機械的強度が低下するという問題がある。

【0026】2) 本発明の難燃性樹脂組成物においては、熱可塑性樹脂に対して、金属水酸化物(a)に加えて、特定範囲量の酢酸塩(b1)或いは炭酸カルシウム(b2)を混合することによって、従来の薄肉高強度ノンハロゲン絶縁電線やチューブ、熱収縮チューブ、フラットケーブルで課題であった20秒以上燃え続ける点が解決できるに至った。また、該難燃性樹脂組成物を直流用高圧電線のシースに適用すれば垂直燃焼試験に合格できることが分かった。

3) 混合・成形

熱可塑性樹脂と金属水酸化物、酢酸塩或いは炭酸カルシウム等との混合は、オープンロールミキサー、バンバリーミキサー、加圧型ニーダー、二軸混合機等の既知の混合装置を使用することができる。得られた樹脂組成物は、溶融押出機や射出成形機等の既知の樹脂成形装置を使用すれば、絶縁電線、チューブ、熱収縮チューブ、フラットケーブル、直流用高圧電線等の種々の成形物を容易に製造できる。

【0027】(v) その他の樹脂成分、添加剤

1) 本発明の樹脂組成物には、難燃性や機械的強度等の特性を損なわない範囲で、各種特性改良の目的で、EPDM、エチレンアクリルゴム等の各種ポリマーを配合できる。

2) また、各種の熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、加工安定剤、着色剤、発泡剤、補強剤、有機性又は無機性の充填剤、多官能モノマー等の各種添加剤を配合することができる。

【0028】3) 特に、上記多官能モノマーは、架橋助剤の作用を果たし、特に電離放射線の照射時に、架橋効率を高めるため、必要に応じて樹脂成分に添加しても良い。例えば、多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の分子内に複数個の不飽和結合部分を有するモノ

マーを挙げることができる。

【0029】(B) 各種成形物及びその製造

(i) 絶縁電線、フラットケーブルの製造

・本発明の難燃性樹脂組成物は、溶融押出機等を使用して導体上に押出被覆すると、そのままの状態でも燃焼時に有害ガスの発生する問題のない難燃性の絶縁電線やフラットケーブルとして使用可能である(請求項15)。

・また、得られたフラットケーブルを2枚のポリエステルフィルム等の絶縁性高分子フィルムで挟み込んでも、燃焼時に有害ガスの発生する問題のない難燃性フラットケーブルとして使用可能である(請求項17)。

・この絶縁電線やフラットケーブルに電離放射線の照射等の方法により被覆層を架橋すれば、機械的強度や耐熱性、加熱変形性等の特性に優れた絶縁電線やフラットケーブルとすることができる(請求項16、18)。

【0030】(ii) 薄肉高強度絶縁電線

1) 従来、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂に非ハロゲン系難燃剤である水酸化マグネシウムを多量に添加して難燃化した樹脂組成物は、良好な難燃性を付与できるものの、熱可塑性樹脂との相溶性が悪いために絶縁電線に応用した場合、初期抗張力が小さく、しかも熱老化後の物性が著しく低下する等の問題があったが、本発明はその問題をより解決するものである。

2) 本発明者により、UL規格を満たした薄肉高強度ノンハロゲン絶縁電線が開発されているが、この絶縁電線はVW-1試験の規格である60秒以内の消火は満たすが、20秒以上燃え続ける場合があり、薄肉高強度ノンハロゲン絶縁電線として十分なものではなく、更に難燃性の高いノンハロゲン難燃電線の開発が望まれていた。

本発明は、更にその問題をも解決するものである。

【0031】3) 本発明の難燃性樹脂組成物は、その組成上の特徴から薄肉高強度で高い難燃性を有するノンハロゲン絶縁電線にすることができる。即ち、導体外径が1.0mm以下、好ましくは0.1～1.0mmの導体に、請求項1～8のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物が0.1mm以上1.0mm以下の厚みで被覆されており、該被覆層が架橋、特に電離放射線の照射されている薄肉高強度絶縁電線を提供する(請求項11)。この絶縁厚みが0.1mm未満の厚みでは薄すぎて通常耐電圧が実用に耐えず、また厚みが1.0mmを越えて厚すぎると、導体径の細い機器配線用電線の場合に、難燃性に問題を生じるようになる。

4) この薄肉高強度絶縁電線は、各種UL規格等の安全規格を満たす機器内配線用絶縁電線として好適であって、火災防止等の安全性を確保しながら無公害を達成できる利点がある。

【0032】(iii) 絶縁チューブ等の製造

・本発明の難燃性樹脂組成物を溶融押出等の方法により絶縁チューブとすることができる(請求項12)。

・本発明の難燃性樹脂組成物のチューブ状成形物は、特

に電離放射線を照射して樹脂層を架橋後に、高温下でチューブの内部に圧縮空気を送り込む等の方法で径方向に拡張して冷却し、その形状を固定すれば熱収縮チューブとすることができる（請求項14）。

【0033】(iv) 流用高压電線の製造

・溶融押出機等を使用して導体上にエチレン-αオレフィン共重合体樹脂組成物を導体上に被覆し、更にその外層に本発明の難燃性樹脂組成物の被覆層（シース）を備え電離放射線の照射等の方法により夫々の被覆層を架橋すれば、或いは絶縁層と被覆層を夫々照射架橋するのでなく、被覆層を設けた後に絶縁層と被覆層の両方を一括照射することによって架橋すれば、もちろん絶縁層及び被覆層中に有機過酸化物等の化学架橋剤を予め配合しておき架橋させれば、機械的強度や耐熱性、加熱変形性等の特性に優れた直流用高压電線とすることができる（請求項19、20）。

【0034】(v) 架橋等

1) 電離放射線としては、電子線、加速電子線やガンマ線、β線、X線、α線、紫外線等が例示できるが、線源の簡便さや電離放射線の透過厚み、架橋処理の速度など工業的利用の観点から加速電子線が最も好ましく利用できる。電離放射線の照射線量は、例えば電子線の場合、3～50Mrad、好ましくは5～25Mradの照射線量に設定すれば良い。この照射線量が3Mrad未満では抗張力の改善効果が小さく、50Mradを越えると伸びが却って低下する。

2) 電離放射線の照射の代わりに、予め難燃性樹脂組成物に有機過酸化物等を配合・成形後に、加熱処理する化学架橋も採用できる。有機過酸化物としては、例えばジクミルパーオキサイド、ビス（トープチルパーオキシイソプロピル）パーオキシド等を挙げることができる。しかしながら、電離放射線照射が初期機械的強度と難燃性の両立にとって好ましい。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、これらは本発明の範囲を制限しない。

<物性等の測定>

① 絶縁電線について

1) 絶縁電線のUL規格の難燃性

難燃性を調べるために、UL規格のVW-1試験を各10点の試料について行った。判定は、10点中1点でも60秒以上燃焼したり、下部に敷いた脱脂綿が燃焼落下物によって燃焼したり、試料の上部に取り付けたクラフト紙が燃えたり、焦げたりしたものを不合格とした。

2) 燃焼時間

試験点数10点の燃焼時間の範囲を0秒～20秒未満、20秒～40秒未満、40秒～60秒未満、60秒以上に分類し、40秒未満ですべてが消えるものを良好とした。

3) 機械特性

JIS C3005法に準じた測定法により、初期破断抗張力、初期破断伸び（標線間距離50mm）を各3点で測定し平均値を求めた。

4) 引張試験

押出被覆材料の引張試験（引張速度500mm/分）を行い、初期破断抗張力、初期破断伸び（標線間距離20mm）を各3点で測定し平均値を求めた。

【0036】② 絶縁チューブについて

1) 難燃性試験

チューブの内部にチューブ内径と同じサイズ6.4mmφの鉄棒を挿入し、オールチュービング燃焼試験で夫々10点試験し、10点中1点でも60秒以上燃焼やクラフト紙燃え、脱脂綿燃えを起こして合格しないものは不合格と判断した。

2) 試験点数10点の燃焼時間の範囲を0秒～20秒未満、20秒～40秒未満、40秒～60秒未満に分類し、40秒未満ですべてが消えるものを良好とした。

3) 引張試験

このチューブの機械的強度を調べるため、JIS C3005法に準じて、引張試験（引張速度500mm/分）を行い、破断時の抗張力と伸び（標線間距離20mm）を各3点で測定し平均値を求めた。

【0037】③ 熱収縮チューブについて

1) 燃焼試験

内径7mmの拡張した熱収縮チューブ内に外径3.3mmφの鉄棒を挿入し、150℃の恒温槽に3分間放置し、熱収縮チューブが鉄棒の周囲にフィットする状態で熱収縮させ、オールチュービング燃焼試験で夫々10点試験し、10点中1点でも60秒以上燃焼やクラフト紙燃え、脱脂綿燃えを起こして合格しないものは不合格と判断した。

2) この熱収縮チューブの機械的強度を調べるため、熱収縮チューブを150℃に設定した恒温槽に3分間放置して熱収縮させた試料について、JIS C3005に準じて、引張試験（引張速度500mm/分）を行い、破断時の抗張力と伸び（標線間距離20mm）を各3点で測定し平均値を求めた。

【0038】④ 直流用高压電線について

1) 直流用高压電線のUL規格の難燃性

難燃性を調べるために、UL規格のVW-1試験を各10点の試料について行った。判定は、10点中1点でも60秒以上燃焼したり、下部に敷いた脱脂綿が燃焼落下物によって燃焼したり、試料の上部に取り付けたクラフト紙が燃えたり、焦げたりしたものを不合格とした。

2) 機械的物性

押出被覆層の引張試験（引張速度500mm/分）を行い、初期破断抗張力、初期破断伸び（標線間距離20mm）を各3点で測定し平均値を求めた。

3) 熱老化物性

電線試料を158℃のギアオープンで7日間熱老化した

後の被覆層の伸び残率を評価した。ここで、伸び残率(%) = (熱老化試料の伸び/初期伸び) × 100であり、伸び残率65%以上を合格の目安とした。

【0039】4) 高圧カッタスルー試験

図2はUL規格Subject758による高圧カッタスルー試験を説明する模式図である。図2に示すように、125℃に設定した槽内で2本の平行に配置した1/32"のドリルロッド11を介して電線13の両端に1ボンドの荷重10をかけ、直流電源12より定格電圧の1.5倍の電圧を印加した場合に7時間以内に絶縁破壊を起こした時に不合格とした。n = 3で評価した。

5) 耐電圧試験(MethodII)

図3は、前記UL規格による耐電圧試験(MethodII)を説明する模式図である。電線試料を158℃のギアオープンで7日間熱老化した後、図3に示すように、電線21を外径0.5インチのマンドレル19に7回巻き付け、125℃のギアオープン内で定格電圧1.25倍の電圧を印加した場合に7時間以内に絶縁破壊を起こした時に不合格とした。n = 3で評価した。

【0040】<難燃性樹脂組成物の調製>表1~14に記載の樹脂組成物を140℃に設定した加圧ニーダーで混練し、得られた混練物をフィーダールーダーを用いてベレット状にした。なお、表1~19記載の配合組成物には、各ベースポリマー100重量部に対してオレイン酸アミドを0.5重量部、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3,5-tertブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕1重量部を共通に配合した。

【0041】(A) 絶縁電線-1:

(実施例1~14)表1~3のベレットを溶融押出機(45mmφ、L/D=24、圧縮比=2.5のフルフライタイプ)を使用し、導体(0.8mmφ厚みの銅メッキ軟銅線)上に肉厚が0.40mmになるように押出被覆し、加速電圧2MeVの電子線を200kGy照射して試料を作製した。なお、表1の実施例7及び表2の実施例14、表3の比較例5に関しては電子線照射工程を省いた。表1の実施例1~7は、エチレン-酢酸ビ

ニル共重合体樹脂100重量部に対し、金属水酸化物である水酸化マグネシウム150~190重量部、酢酸塩である酢酸マグネシウム或いは酢酸カルシウムを10~50重量部の範囲で配合した樹脂組成物を使用した絶縁電線である。

【0042】また、表2の実施例8~14は、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂100重量部に対し、金属水酸化物である水酸化マグネシウム150~190重量部、炭酸カルシウムを10~50重量部の範囲で配合した樹脂組成物を使用した絶縁電線である。これらのVW-1試験を行ったところ、全て合格し、燃焼時間の分布は0~20秒に入るものが多く、長くても40秒以内に消火することが分かった。また、シラン系カップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを添加した実施例3~6、10~13の樹脂組成物を用いた試料では、初期抗張力1.06kg/mm²以上、伸び100%以上というUL規格を上回る機械的強度を示すことが分かった。

【0043】(比較例1~7)表3に示した比較例1~6は、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂100重量部に対し、金属水酸化物である水酸化マグネシウム180~250重量部の範囲で配合した樹脂組成物を使用した絶縁電線である。表3の比較例1~5の樹脂組成物を使用した絶縁電線のVW-1試験を行ったところ全て合格するが、燃焼時間は20~40秒乃至40~60秒に多く分布しており、酢酸塩を添加した表1の実施例1~7或いは表2の炭酸カルシウムを添加した実施例8~14に比べて難燃性に劣ることが分かった。表3の比較例6に関してはVW-1試験に合格し、その燃焼時間も0~20秒以内に多く分布し難燃性に優れるが、初期抗張力はUL規格を満足せず、伸びも100%を下回った。表3の比較例7はPVC組成物の絶縁電線であり、VW-1試験の燃焼時間は20秒以内で全て消火することが分かる。

【0044】

【表1】

絶縁電線(導体径0.8mm φ、絶縁肉厚0.4mm)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*1)		100		100		100	100	100
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*2)			100		100			
水酸化マグネシウム(*3)		180	150			150		180
水酸化マグネシウム(*4)				150	190		180	
酢酸カルシウム(*5)		20	50		10	30		
酢酸カルシウム(*6)				30			20	10
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシリラン				1	2	2	1	
電子線の照射量(kGy)		200	200	200	200	200	200	0
最長延焼時間分布 (試験点数10)	0~20秒未満	8/10	10/10	9/10	6/10	8/10	7/10	7/10
	20~40秒未満	2/10	0/10	1/10	4/10	2/10	3/10	3/10
	40~60秒未満	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
難燃性VW-1試験(UL規格)		判定	合格	合格	合格	合格	合格	合格
初期抗張力(kg/mm ²)		0.80	0.74	1.15	1.20	1.38	1.25	0.55
初期伸び(%)		350	255	170	140	230	150	650

【0045】(注)

*1: 酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3

*2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1

*3: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m

²/g、ステアリン酸表面処理品*4: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、表面処理なし

*5: 和光純薬(株)製 平均粒子径=3μm

*6: 和光純薬(株)製 平均粒子径=3μm

【0046】

【表2】

絶縁電線(導体径0.8mm φ、絶縁肉厚0.4mm)		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*1)		100		100		100	100	100
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*2)			100		100			
水酸化マグネシウム(*3)		180	150			150		180
水酸化マグネシウム(*4)				150	190		180	
炭酸カルシウム(*5)		20	50		10	30		
炭酸カルシウム(*6)				30			20	10
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシリラン				1	2	2	1	
電子線の照射量(kGy)		200	200	200	200	200	200	0
最長延焼時間分布 (試験点数10)	0~20秒未満	7/10	6/10	6/10	8/10	5/10	7/10	5/10
	20~40秒未満	3/10	4/10	4/10	2/10	5/10	3/10	5/10
	40~60秒未満	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
難燃性VW-1試験(UL規格)		判定	合格	合格	合格	合格	合格	合格
初期抗張力(kg/mm ²)		0.64	0.50	1.15	1.20	1.20	1.11	0.40
初期伸び(%)		310	440	155	200	230	135	720

【0047】(注)

*1: 酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3

*2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1

50 *3: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m

² /g、ステアリン酸表面処理品

*4: 平均粒子径=0.7 μm、BET比表面積=7 m

² /g、表面処理なし

*5: 一次粒子径=0.04 μm、ステアリン酸表面処

*理品

*6: 一次粒子径=1.5 μm、表面処理なし

【0048】

【表3】

絶縁電線(導体径0.8mm φ、絶縁肉厚0.4mm)		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
エチレン-酢酸ビニル共重合体(*1)		100		100		100	100	PVC 組成物
エチレン-酢酸ビニル共重合体(*2)			100		100			
水酸化マグネシウム(*3)		200	200			180	250	
水酸化マグネシウム(*4)				160	200			
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン				1	2			
電子線の照射量(kGy)		200	200	200	200	0	200	100
最長延焼時間分布 (試験点数10)	0~20秒未満	0/10	1/10	0/10	1/10	0/10	6/10	10/10
	20~40秒未満	1/10	5/10	5/10	4/10	0/10	2/10	0/10
	40~60秒未満	9/10	3/10	5/10	5/10	10/10	2/10	0/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
難燃性VW-1試験(UL規格)		判定	合格	合格	合格	合格	合格	合格
初期抗張力(kg/mm ²)		0.78	0.74	1.28	1.20	0.45	0.44	1.79
初期伸び(%)		420	255	150	140	800	80	250

【0049】(注)

*1: 酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3

*2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1

*3: 平均粒子径=0.7 μm、BET比表面積=7 m

² /g、ステアリン酸表面処理品

*4: 平均粒子径=0.7 μm、BET比表面積=7 m

² /g、表面処理なし

【0050】(B) 絶縁電線-2

(実施例15~22)次に、表4~5に示した難燃性樹脂組成物を溶融押出機(45mmφ、L/D=24、圧縮比=2.5のフルフライトタイプ)を使用し、導体(0.8mmφ厚みの錫メッキ軟銅線)上に肉厚が0.80mmになるように押出被覆し、加速電圧2MeVの電子線を200kGy照射して試料を作製した。この絶縁電線の物性を実施例1~14と同様の方法で評価した。

【0051】表4の実施例15~22は、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂100重量部に対し、金属水酸化物である水酸化マグネシウム150~190重量部、酢酸塩である酢酸マグネシウム或いは酢酸カルシウムを10~50重量部の範囲で配合した樹脂組成物を使用した絶縁電線であり、且つエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂100重量部に対し、金属水酸化物である水酸化マ

グネシウム150~190重量部、炭酸カルシウムを10~50重量部の範囲で配合した樹脂組成物を使用した絶縁電線である。これらのVW-1試験を行ったところ、全て合格し、20秒以内に消火するものが多くを占め、優れた難燃性を示すことが分かった。また、シラン系カップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを添加した樹脂組成物を用いた表4の実施例17、18及び実施例21、22では、初期抗張力1.06kg/mm²以上、伸び100%以上というUL規格を上回る機械的強度を示すことが分かった。

【0052】(比較例8~12)表5に示した比較例8~11は、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂100重量部に対し、金属水酸化物である水酸化マグネシウム180~200重量部の範囲で配合した樹脂組成物を使用した絶縁電線である。比較例8~11の樹脂組成物を使用した絶縁電線のVW-1試験を行ったところ全て合格するが、燃焼時間は20~40秒乃至40~60秒に多く分布しており、酢酸塩を添加した表4の実施例15~18或いは炭酸カルシウムを添加した実施例19~22の絶縁電線よりも難燃性が劣ることが分かった。比較例12はPVC組成物の絶縁電線であり、VW-1試験の燃焼時間は20秒以内に全て消火することが分かる。

【0053】

【表4】

絶縁電線(導体径0.8mm φ, 絶縁肉厚0.8mm)		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*1)		100		100		100		100	
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*2)			100		100		100		100
水酸化マグネシウム(*3)		190	160			190	160		
水酸化マグネシウム(*4)				160	150			160	150
酢酸マグネシウム(*5)		10	40		50				
酢酸カルシウム(*6)				20					
炭酸カルシウム(*7)						10	40		50
炭酸カルシウム(*8)								20	
γ-ベンゾイルグルタミン酸ナトリウム				1	2			1	2
電子線の照射量(kGy)		200	200	200	200	200	200	200	200
最長延焼時間分布 (試験点数10)	0~20秒未満	9/10	9/10	8/10	7/10	8/10	7/10	7/10	6/10
	20~40秒未満	1/10	1/10	2/10	3/10	2/10	3/10	3/10	4/10
	40~60秒未満	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
難燃性VW-1試験(UL規格)		判定	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
初期抗張力(kg/mm ²)		0.75	0.85	1.23	1.30	0.65	0.80	1.35	1.20
初期伸び(%)		380	275	165	240	200	360	140	310

【0054】(注) *1: 酢酸ビニル含有率=25%、
メルトフロレート=3

*2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1

*3: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、ステアリン酸表面処理品

*4: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、表面処理なし

*5: 和光純薬(株)製 平均粒子径=3μm

*6: 和光純薬(株)製 平均粒子径=3μm

*7: 一次粒子径=0.04μm、ステアリン酸表面処理品

*8: 一次粒子径=1.5μm、表面処理なし

【0055】

【表5】

*

絶縁電線(導体径0.8mm φ, 絶縁肉厚0.8mm)		比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*1)		100		100		PVC 組成物
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*2)			100		100	
水酸化マグネシウム(*3)		200	200			
水酸化マグネシウム(*4)				180	200	
γ-ベンゾイルグルタミン酸ナトリウム				1	2	
電子線の照射量(kGy)		200	200	200	200	100
最長延焼時間分布 (試験点数10)	0~20秒未満	0/10	1/10	0/10	1/10	10/10
	20~40秒未満	4/10	4/10	5/10	4/10	0/10
	40~60秒未満	6/10	6/10	5/10	5/10	0/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
難燃性VW-1試験(UL規格)		判定	合格	合格	合格	合格
初期抗張力(kg/mm ²)		0.68	0.80	1.31	1.35	1.65
初期伸び(%)		440	230	145	135	270

【0056】(注)

*1: 酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3

*2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=50

1

*3: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、ステアリン酸表面処理品

*4: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、表面処理なし

¹ /g、表面处理なし

【0057】(C) 絶縁チューブ-1

(実施例23~28)表6、7に示した難燃性樹脂組成物を溶融押出機(45mmφ、L/D=24、圧縮比=2.5のフルフライトタイプ)を使用して押出温度160℃で内径6.4mmφ、肉厚0.5mmのチューブ状成形物を成形した。このチューブ状成形物に加速電圧2MeVの電子線を100kGy照射してチューブ層を架橋した。なお、表6の実施例25、28及び表7の比較例15のチューブに関しては電子線照射工程を省いた。10
得られたチューブの難燃性を調べるために、チューブの内部にチューブ内径と同じサイズ6.4mmφの鉄棒を挿入し、オールチュービングフレームテストで夫々10点試験し、10点中1点でも60秒以上燃焼やクラフト紙燃え、脱脂綿燃えを起こしたものは不合格と判断した。また、このチューブの機械的強度を調べるため、引張試験(引張速度500mm/分)を行い、破断時の抗張力と伸び(標線間距離20mm)を各3点について測定し平均値を求めた。

【0058】表6の実施例23~28は、夫々酢酸塩を*20 【表6】

チューブ(内径6.4mm φ/ チューブ肉厚0.5mm)		実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
シリル-酢酸ビニル共重合体(*1)		100	100	100	100	100	100
シリル-酢酸ビニル共重合体(*2)							
水酸化ナトリウム(*3)		180		180	180		180
水酸化ナトリウム(*4)			150			150	
酢酸ナトリウム(*5)		20					
酢酸カルシウム(*6)			30	10			
炭酸カルシウム(*7)					20		
炭酸カルシウム(*8)						30	10
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン			1			1	
電子線の照射量(kGy)		100	100	0	100	100	0
最長燃焼時間分布 (試験点数10)	0~20秒未満	7/10	7/10	6/10	8/10	5/10	7/10
	20~40秒未満	3/10	3/10	4/10	2/10	5/10	3/10
	40~60秒未満	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
難燃性 オールチュービング フレームテスト(UL規格)	判定	合格	合格	合格	合格	合格	合格
初期抗張力(kg/mm ²)		0.95	1.24	0.65	0.75	1.15	0.38
初期伸び(%)		368	188	700	295	175	720

【0061】(注)

*1: 酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3

*2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1

*3: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、ステアリン酸表面处理品

*4: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m² 50

* 添加した実施例1、3、7の樹脂組成物、及び炭酸カルシウムを添加した実施例8、10、14の樹脂組成物を使用したチューブである。これらオールチュービングフレームテストを行ったところ全て合格し、燃焼時間の分布は50%以上の確率で20秒以内に消火することが分かった。また、シラン系カップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを添加した表6の実施例24、27のチューブに関しては、難燃性と共に初期抗張力1.06kg/mm²以上、伸び100%以上とUL規格の要求値を満たすことが分かった。

【0059】(比較例13~15)表7の比較例13~15は、夫々比較例1、3、5の樹脂組成物を使用したチューブである。これらのチューブのオールチュービングフレームテストを行ったところ全て合格するが、燃焼時間の分布は50%以上が20秒以上と酢酸塩を添加した表6の実施例23~25或いは炭酸カルシウムを添加した表6の実施例26~28に比べて難燃性に劣ることが分かった。

【0060】

【表6】

¹ /g、表面处理なし

*5: 和光純薬(株)製 平均粒子径=3μm

*6: 和光純薬(株)製 平均粒子径=3μm

*7: 一次粒子径=0.04μm、ステアリン酸表面处理品

*8: 一次粒子径=1.5μm、表面处理なし

【0062】

【表7】

チューブ(内径6.4mm φ / チューブ肉厚0.5mm)		比較例13	比較例14	比較例15
スレン 酢酸ビニル 共重合体(*1)		100	100	100
スレン 酢酸ビニル 共重合体(*2)				
水酸化マグネシウム(*3)		200		180
水酸化マグネシウム(*4)			180	
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシリル			1	
電子線の照射量(kGy)		100	100	0
最長延焼時間分布 (試験点数10)	0～20秒未満	0/10	1/10	0/10
	20～40秒未満	2/10	7/10	2/10
	40～60秒未満	8/10	2/10	8/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10
難燃性 オールチュービング フレームテスト(UL規格)	判定	合格	合格	合格
初期抗張力(kg/mm ²)		0.82	1.21	0.55
初期伸び(%)		385	165	850

【0063】(注)

*1: 酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート= 20
3

*2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート= 1

*3: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、ステアリン酸表面処理品

*4: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、表面処理なし

【0064】(D) 熱収縮チューブ-1

(実施例29～30) 表8に示した難燃性樹脂組成物を溶融押出機(45mmφ、L/D=24、圧縮比=2、30
5のフルフライトタイプ)を使用して押出温度160℃で内径3.2mmφ、肉厚0.5mmのチューブ状成形物を成形した。このチューブ状成形物に加速電圧2MeVの電子線を100kGy照射してチューブ層を架橋した。架橋したチューブを160℃に設定した恒温槽内に3分間放置し予熱し、チューブ内に圧縮空気を送り込む方法で、内径が7mmφになるまで拡張し、すぐさま恒温槽から取り出し、水冷して形状を保持させ熱収縮チューブを得た。

【0065】得られた熱収縮チューブの難燃性を調べる 40
ために、内径が7mmφの拡張した熱収縮チューブ内に

外径3.3mmφの鉄棒を挿入し、150℃の恒温槽に3分間放置し、熱収縮チューブが鉄棒の周囲にフィットする状態で熱収縮させ、オールチュービングテストで夫々10点試験し、10点中1点でも60秒以上燃焼やクラフト紙燃え、脱脂綿燃えを起こして合格しないものは不合格と判断した。また、このチューブの機械的強度を調べるため、熱収縮チューブを150℃に設定した恒温槽に3分間放置して熱収縮させた試料について引張試験(引張速度500mm/分)を行い、破断時の抗張力と伸び(標線間距離20mm)を各3点について測定し平均値を求めた。表8の実施例29～30は、表1の実施例1、8の樹脂組成物を使用した熱収縮チューブである。このオールチュービングテストを行ったところ全て合格し、燃焼時間は0～20秒に分布するものが多く、難燃性に優れることが分かった。

【0066】(比較例16) 表8の比較例16は、比較例1の樹脂組成物を使用した熱収縮チューブである。このオールチュービングテストを行ったところ全て合格するが、燃焼時間40～60秒に分布するものが多く、酢酸塩を添加した表8の実施例29及び炭酸カルシウムを添加した表8の実施例30に比べ劣ることが分かった。

【0067】

【表8】

チューブ(熱収縮後内径3.2mm φ/肉厚0.5mm)		実施例29	実施例30	比較例18
エレン-酢酸ビニル共重合体(*1)		100	100	100
エレン-酢酸ビニル共重合体(*2)				
水酸化ナトリウム(*3)		180	180	200
水酸化ナトリウム(*4)				
酢酸ナトリウム(*5)		20		
酢酸カルシウム(*6)				
炭酸カルシウム(*7)			20	
炭酸カルシウム(*8)				
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン				
電子線の照射量(kGy)		100	100	100
最長延焼時間分布 (試験点数10)	0~20秒未満	8/10	7/10	0/10
	20~40秒未満	2/10	3/10	3/10
	40~60秒未満	0/10	0/10	7/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10
難燃性VW-1試験(UL規格)		判定	合格	合格
初期抗張力(kg/mm ²)		0.90	0.75	0.78
初期伸び(%)		385	310	390

【0068】(注)

*1: 酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3

*2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1

*3: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、ステアリン酸表面処理品

*4: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、表面処理なし

*5: 和光純薬(株)製 平均粒子径=3μm

*6: 和光純薬(株)製 平均粒子径=3μm

*7: 一次粒子径=0.04μm、ステアリン酸表面処理品

*8: 一次粒子径=1.5μm、表面処理なし

【0069】(E)フラットケーブル1

(実施例31~36)表9、10に示した難燃性樹脂組成物を混合し、導体(0.127mmφの錫メッキ軟銅線7本燃り)を2.0mm間隔に7本並列に配置した並列導体の両面に被覆厚が0.30mmになるように三葉製作所製50mmφの押出被覆装置を用いて160℃で押出被覆し、加速電圧2MeVの電子線を200kGy照射してフラットケーブルを作製した。なお、表9の実施例33、36及び表10の比較例19に関しては電子線照射工程を省いた。得られたフラットケーブルの難燃性をVW-1試験で夫々10点試験し、10点中1点でも60秒以上燃焼やクラフト紙燃え、脱脂綿燃えを起こしたものは不合格と判断した。また、このフラットケー

ブルの機械的強度を調べるため、引張試験(引張速度500mm/分)を行い、破断時の抗張力と伸び(標線間距離20mm)を各3点について測定し平均値を求めた。

【0070】表9の実施例31~33は、夫々酢酸塩を添加した表1の実施例2、5、7の樹脂組成物を使用したフラットケーブルであり、表9の実施例34~36は、それぞれ炭酸カルシウムを添加した表2の実施例9、12、14の樹脂組成物を使用したフラットケーブルである。これらのVW-1試験を行ったところ全て合格し、燃焼時間は0~20秒に分布するものが多く難燃性に優れることが分かった。また、シラン系カップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを添加した実施例32、35のフラットケーブルに関しては、難燃性と共に初期抗張力1.06kg/mm²以上、伸び100%以上というUL規格を上回る機械的強度を示すことが分かった。

【0071】(比較例17~19)表10の比較例17~19は、夫々表3の比較例2、4の樹脂組成物を使用したフラットケーブルである。これらのフラットケーブルのVW-1試験を行ったところ全て合格するが、燃焼時間は20~40秒に分布するものが多く、酢酸塩を添加した表9の実施例31~33及び炭酸カルシウムを添加した表9の実施例34~36に比べ難燃性が劣ることが分かった。

【0072】

【表9】

フットーブル(導体径0.127mm φ, 7本撚り/絶縁肉厚0.3mm)		実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*1)			100	100		100	100
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*2)		100			100		
水酸化マグネシウム(*3)		150	150	180	150	150	180
水酸化マグネシウム(*4)							
酢酸マグネシウム(*5)		50	30				
酢酸カルシウム(*6)				10			
炭酸カルシウム(*7)					50	30	
炭酸カルシウム(*8)							10
γ-ジメチルロシノールトリメチルシラン			2			2	
電子線の照射量(kGy)		200	200	0	200	200	0
最長延焼時間分布 (試験点数10)	0~20秒未満	10/10	7/10	6/10	8/10	6/10	6/10
	20~40秒未満	0/10	3/10	4/10	2/10	4/10	4/10
	40~60秒未満	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
難燃性VW-1試験(UL 規格)		判定	合格	合格	合格	合格	合格
初期抗張力(kg/mm ²)		0.80	1.25	0.40	0.65	1.23	0.50
初期伸び(%)		243	210	700	260	165	450

【0073】(注)

- *1: 酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3
 *2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1
 *3: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、ステアリン酸表面処理品
 *4: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g

*²/g、表面処理なし

- *5: 和光純薬(株)製 平均粒子径=3μm
 *6: 和光純薬(株)製 平均粒子径=3μm
 *7: 一次粒子径=0.04μm、ステアリン酸表面処理品
 *8: 一次粒子径=1.5μm、表面処理なし

【0074】

【表10】

フットーブル(導体径0.127mm φ, 7本撚り/絶縁肉厚0.3mm)		比較例17	比較例18	比較例19
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*1)				
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*2)		100	100	100
水酸化マグネシウム(*3)		200		
水酸化マグネシウム(*4)			200	200
γ-ジメチルロシノールトリメチルシラン			2	2
電子線の照射量(kGy)		200	200	0
最長延焼時間分布 (試験点数10)	0~20秒未満	0/10	1/10	0/10
	20~40秒未満	6/10	6/10	5/10
	40~60秒未満	4/10	3/10	5/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10
難燃性VW-1試験(UL 規格)		判定	合格	合格
初期抗張力(kg/mm ²)		0.70	1.18	0.55
初期伸び(%)		225	150	670

【0075】(注)

- *1: 酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3

*2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1

- *3: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g

² /g、ステアリン酸表面処理品

*4：平均粒子径=0.7 μ m、BET比表面積=7m

² /g、表面処理なし

【0076】(F)フラットケーブル-2

(実施例37~42)表11、12に示した難燃性樹脂組成物を混合し、三葉製作所製50mm ϕ のTダイ押出機を用いて160℃で二軸延伸ポリエステルフィルム上に厚み0.30mmで押出して、ポリエステルフィルム貼合せテープを得た後、並列導体(0.127mm ϕ の錫メッキ軟銅線7本燃りを2.0mm間隔に7本並列に配置した)の両面にポリエステルフィルムが外面になるように2枚のテープを配置して、160℃の熱ラミネータを用いて絶縁被覆し、加速電圧2MeVの電子線を200kGy照射してフラットケーブルを作製した。なお、表11の実施例39、42及び表12の比較例22に関しては電子線照射工程を省いた。得られたフラットケーブルの難燃性をVW-1試験で夫々10点試験し、10点中1点でも60秒以上燃焼やクラフト紙燃え、脱脂綿燃えを起こしたものは不合格と判断した。

【0077】表11の実施例37~39は、夫々酢酸塩を添加した実施例2、5、7の樹脂組成物を使用し、ポリエステルフィルムで貼り合わせたフラットケーブルで*

*あり、実施例40~42は、それぞれ炭酸カルシウムを添加した実施例9、12、14の樹脂組成物を使用し、ポリエステルフィルムで貼り合わせたフラットケーブルである。これらのVW-1試験を行ったところ、ポリエステルフィルムを貼り合わせているため、表9に示した実施例31~36のフラットケーブルより燃焼時間は若干長くなるが、それであっても全て合格し、50%以上の確率で20秒以内に消火することが分かった。

【0078】(比較例20~22)表12の比較例20~22は、夫々表3の比較例2、4の樹脂組成物を使用し、ポリエステルフィルムで貼り合わせたフラットケーブルである。これらのVW-1試験を行ったところ全て合格するが、50%以上が20秒以上の燃焼時間であった。表12の比較例20~22は、表11の実施例37~39或いは実施例40~42よりも水酸化マグネシウムの配合量が多いにも係わらず、VW-1試験の燃焼時間が20秒以内に納まる確率が50%以上、且つ初期抗張力、初期伸びのUL規格を同時に満たすことができないことが分かった。

【0079】

【表11】

フラットケーブル(導体径0.127mm ϕ 、7本燃り/絶縁肉厚0.3mm)		実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*1)			100	100		100	100
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*2)		100			100		
水酸化マグネシウム(*3)		150	150	180	150	150	180
水酸化マグネシウム(*4)							
酢酸マグネシウム(*5)		50	30				
酢酸カルシウム(*6)				10			
炭酸カルシウム(*7)					50	30	
炭酸カルシウム(*8)							10
γ -ブチロラクトン/ポリブチレンサクシネート			2			2	
電子線の照射量(kGy)		200	200	0	200	200	0
最長延焼時間分布 (試験点数10)	0~20秒未満	6/10	6/10	5/10	5/10	6/10	5/10
	20~40秒未満	4/10	4/10	5/10	5/10	4/10	5/10
	40~60秒未満	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
難燃性VW-1試験(UL規格)		判定	合格	合格	合格	合格	合格

【0080】(注)

*1：酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3

*2：酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1

*3：平均粒子径=0.7 μ m、BET比表面積=7m

² /g、ステアリン酸表面処理品

*4：平均粒子径=0.7 μ m、BET比表面積=7m

² /g、表面処理なし

*5：和光純薬(株)製 平均粒子径=3 μ m

*6：和光純薬(株)製 平均粒子径=3 μ m

*7：一次粒子径=0.04 μ m、ステアリン酸表面処

理品

*【0081】

*8:一次粒子径=1.5 μ m、表面処理なし

*【表12】

7-11-13(導体径0.127mm ϕ , 7本巻/絶縁肉厚0.3mm)		比較例20	比較例21	比較例22
エチレン-酢酸ビニル共重合体(*1)				
エチレン-酢酸ビニル共重合体(*2)		100	100	100
水酸化マグネシウム(*3)		200		
水酸化マグネシウム(*4)			200	200
γ-ベンゾキシプロピルトリメトキシシリラン			2	2
電子線の照射量(kGy)		200	200	0
最長延焼時間分布 (試験点数10)	0~20秒未満	0/10	1/10	0/10
	20~40秒未満	2/10	3/10	4/10
	40~60秒未満	8/10	7/10	6/10
	60秒以上	0/10	0/10	0/10
可燃性VW-1試験(UL規格)		判定	合格	合格

【0082】(注)

*1:酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3

*2:酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1

*3:平均粒子径=0.7 μ m、BET比表面積=7m²/g、ステアリン酸表面処理品*4:平均粒子径=0.7 μ m、BET比表面積=7m²/g、表面処理なし

【0083】(G) 直流用高圧線-1

(実施例43~50) 導体として、外径0.8mm ϕ 錫メッキ軟導線を使用し、高密度ポリエチレン(密度=0.954、メルトフロレート=0.8:ASTM D1238)100重量部にペンタエリスリチルテトラキス〔3-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を0.3重量部添加した材料を熔融押出機(45mm ϕ 、L/D=24、圧縮比=2.5のフルフライトタイプ)を使用して、絶縁層を形成した。被覆層として表13~14のペレットを熔融押出機(45mm ϕ 、L/D=24、圧縮比=2.5のフルフライトタイプ)を使用し、上記の絶縁層の上に外径が4.2mm ϕ になるように熔融押出した後、加圧電圧5MeVの電子線を150kGy照射して直流用高圧電線を得た。

【0084】得られた直流用高圧電線の高圧カットスルー試験は、125℃のギアオープンで電線試料の両端に1ボンドの荷重をかけ、60kVの直流電圧を印加してn=3で実施した。耐電圧試験(Method 11)は電線試料を158℃のギアオープン内で7日間熱老化した後、外径0.5インチのマンドレルにて7回巻き付け、125℃のギアオープン内で50kVの直流電圧を印加しn=3で実施した。表13~14の高圧カットスルー試験

試験及び耐電圧試験の欄には、3点中の最初の1点が破壊した時間を記載した。熱老化試験は電線試料を158℃のギアオープンで7日間熱老化した後の試料の伸び残率(%)を評価した。ここで、伸び残率(%)=(熱老化試料の伸び/初期伸び) \times 100であり、伸び残率65%以上を合否の目安とした。燃焼試験はVW-1法に従い、n=10で評価した。

【0085】表13の実施例43~50は、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂100重量部に対して、金属水酸化物である水酸化マグネシウム150~190重量部、酢酸塩である酢酸マグネシウム或いは酢酸カルシウムを10~50重量部の範囲で配合した樹脂組成物を被覆層とした直流用高圧電線である。これらのVW-1試験を行ったところ、全て合格することが分かった。また、初期抗張力1.06kg/mm²以上、伸び100%以上と言うUL規格を上回る機械的強度を示し、熱老化物性や高圧カットスルー試験、耐電圧試験にも合格することが分かった。

【0086】(比較例23~24)表14に示した比較例23~24は、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂100重量部に対して、金属水酸化物である水酸化マグネシウムを200重量部で配合した樹脂組成物を被覆層とした直流用高圧電線である。表14の比較例23~24の樹脂組成物は、初期の機械的物性や熱老化後の伸び残率、高圧カットスルー試験、耐電圧試験には合格するものの、表13の実施例43~50よりも水酸化マグネシウムの添加量が多いにも関わらず、これらを使用した直流用高圧電線のVW-1試験を行ったところ合格しないことが分かった。

【0087】

【表13】

直流用高圧電線(導体径0.8mmφ、絶縁外径0.4mm、シース 外径4.2mmφ)	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*1)	100		100		100		100	
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*2)		100		100		100		100
水酸化ポリシリカ(*3)								
水酸化ポリシリカ(*4)	190	160	160	150	190	160	190	160
酢酸ポリシリカ(*5)	10	40						
酢酸ポリシリカ(*6)			20	50				
炭酸ポリシリカ(*7)					10	40		
炭酸ポリシリカ(*8)							10	40
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシリラン	1	2	1	2	1	2	1	2
電子線の照射量(kGy)	150	150	150	150	150	150	150	150
初期(kg/mm ²)/ 初期伸び(%)	1.23/160	1.26/158	1.22/160	1.25/160	1.32/175	1.28/168	1.14/162	1.33/165
158℃×7日老化後伸び残率(%)	90	85	93	88	95	83	94	89
高圧カラム-保持時間(時間)	>8	>8	>8	>8	>8	>8	>8	>8
耐電圧試験保持時間(時間)	>8	>8	>8	>8	>8	>8	>8	>8
難燃性(VW-1試験)	10/10 合格	10/10 合格	10/10 合格	10/10 合格	10/10 合格	10/10 合格	10/10 合格	10/10 合格

【0088】(注)

- *1: 酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3
 *2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1
 *3: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、ステアリン酸表面処理品
 *4: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、ステアリン酸表面処理品

*²/g、表面処理なし

*5: 和光純薬製 平均粒子径=3μm

*6: 和光純薬製 平均粒子径=3μm

*7: 一次粒子径=0.04μm、ステアリン酸表面処理品

*8: 一次粒子径=1.5μm、表面処理なし

【0089】

【表14】

直流用高圧電線(導体径0.8mmφ、絶縁外径0.4mm、シース 外径4.2mmφ)	比較例 23	比較例 24
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*1)	100	
エチレン 酢酸ビニル 共重合体(*2)		100
水酸化ポリシリカ(*3)		
水酸化ポリシリカ(*4)	200	200
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシリラン	1	2
電子線の照射量(kGy)	150	150
初期(kg/mm ²)/ 初期伸び(%)	1.38/140	1.45/132
158℃×7日老化後伸び残率(%)	78	70
高圧カラム-保持時間(時間)	>8	>8
耐電圧試験保持時間(時間)	>8	>8
難燃性(VW-1試験)	8/10 不合格	7/10 不合格

【0090】*1: 酢酸ビニル含有率=25%、メルトフロレート=3

*2: 酢酸ビニル含有率=45%、メルトフロレート=1

*3: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、ステアリン酸表面処理品*4: 平均粒子径=0.7μm、BET比表面積=7m²/g、表面処理なし

50

【0091】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、燃焼時の有害ガスの発生の問題がなく、機械的強度に優れ、また難燃性に極めて優れた絶縁被覆電線及びチューブ或いは熱収縮チューブ、フラットケーブルを得ることができ、電子計算機、OA機器、オーディオ、ビデオ等の民生用電子機器類、車輛、船舶等の内部配線や直流用高圧電線に使用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】UL規格の垂直燃焼試験(VW-1試験)を説明する燃焼試験器具の内部の状態を示す模式図である。

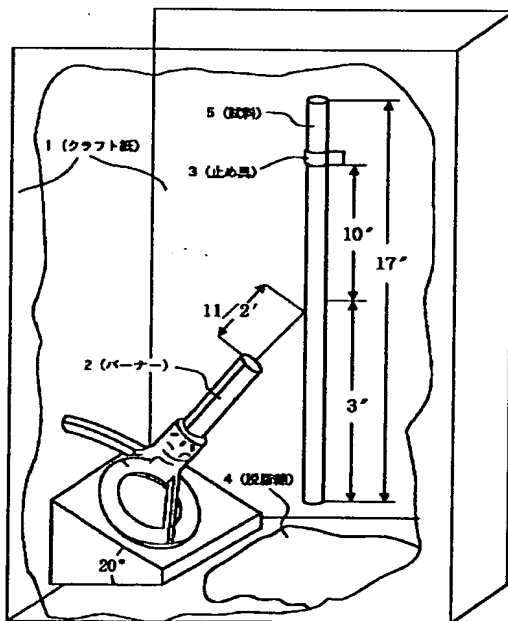
【図2】UL規格Subject758による高圧カットスルー試験を説明する模式図である。

*【図3】UL規格による耐電圧試験(MethodII)を説明する模式図である。

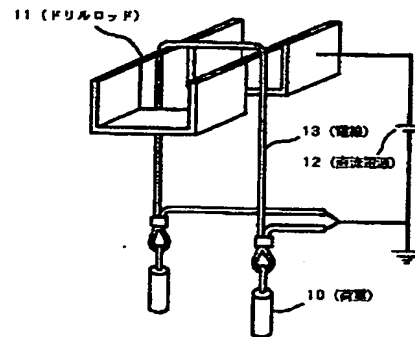
【符号の説明】

- 1 クラフト紙
- 2 バーナー
- 3 止め具
- 4 脱脂綿
- 5 試料
- 10 荷重
- 11 ドリルロッド
- 12、20 直流電源
- 13、21 電線
- 19 マンドレル

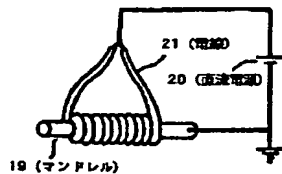
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成11年4月27日(1999. 4. 27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

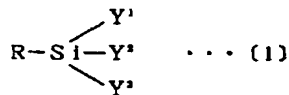
【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 更に一般式〔I〕：

【化1】



(ただし、Rはアクリル基、メタクリル基又はアリル基を含有するアルキル基であり、Y¹、Y²、Y³はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基からなる群より選ばれた原子団を表す。)の有機ケイ素化合物カップリング剤が、エチレン-αオレフィン共重合体100重量部に対して0.1～10重量部添加されていることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

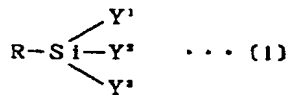
【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】⑤ 更に一般式〔I〕：カーボネート

【化2】



(ただし、Rはアクリル基、メタクリル基又はアリル基を含有するアルキル基であり、Y¹、Y²、Y³はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基からなる群より選ばれた原子団を表す。)の有機ケイ素化合物カップリング剤が、エチレン-αオレフィン共重合体100重量部に*

*対して0.1～10重量部添加されていることを特徴とする。また、

⑥ 酢酸塩が、粒径0.5～5μmの酢酸マグネシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸亜鉛、酢酸銅、酢酸鉄、酢酸カルシウム、酢酸アルミニウム、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸ガリウム、酢酸銀、酢酸錫、酢酸バリウム、酢酸セリウム、酢酸鉛、酢酸ベリリウムから選択された1種或いはこれら2種以上の混合物である点にも特徴を有する。また、

⑦ 炭酸カルシウムの一次粒子径が4μm以下である点にも特徴を有する。また、

⑧ 炭酸カルシウムが脂肪酸系、油脂系、界面活性剤系、ワックス系等の表面処理剤によって処理された炭酸カルシウム、或いはシラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、カルボン酸系、リン酸系等のカップリング剤で処理された炭酸カルシウムから選択された1種或いはこれら2種以上の混合物である点にも特徴を有する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

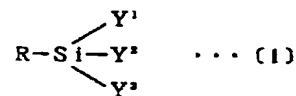
【補正内容】

【0020】(2) 配合剤

(i) 有機ケイ素化合物カップリング剤

1) 一般式〔I〕：

【化3】



(ただし、Rはアクリル基、メタクリル基又はアリル基を含有するアルキル基であり、Y¹、Y²、Y³はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基からなる群より選ばれた原子団を表す。)で示される有機ケイ素化合物カップリング剤が、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1～10重量部添加すれば(請求項5)、機械物性の点で好ましい結果が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 23/08

C 0 8 L 23/08

5 G 3 1 5

31/04

31/04

33/00

33/00

H 0 1 B 3/00

H 0 1 B 3/00

A

3/44

3/44

M

F

7/08

7/08

7/28

7/28

7/295

7/34

B

(72)発明者 宿島 悟志
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
住友電気工業株式会社大阪製作所内

F ターム(参考) 4J002 BB031 BB061 BB071 BB081
BB121 BB151 CF061 CF071
CF101 CK021 CL071 DE046
DE076 DE086 DE146 DE237
EG027 EG037 EG047 EX018
EX028 EX038 FB096 FB097
FB167 FB236 FB237 FB267
FD148 FD150 GQ01
5G303 AA06 AA10 AB12 AB20 CA01
CA09 CB06 CB17
5G305 AA02 AA14 AB15 AB25 AB35
BA15 BA22 BA24 BA26 CA01
CA04 CA07 CA45 CA51 CA54
CB26 CB27 CC03 CC11 CD01
CD06 CD13 DA01
5G311 CA01 CB01 CC01 CD03 CD05
5G313 FA09 FB02 FC04 FD04 FD15
5G315 CA03 CB01 CC08 CD04 CD14
CD15